

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2002348473 (A)
Publication date: 2002-12-04
Inventor(s): TAKESUTE KIYOSHI; FUJIGAMI WAKIFUMI; SUEYOSHI TAKASHI; KASAI TAKASHI +
Applicant(s): ASAHI DENKA KOGYO KK +
Classification:
- International: C08K5/56; C08L101/00; C08L83/04; C08K5/00; C08L101/00; C08L83/00; (IPC1-7); C08K5/56; C08L101/00; C08L83/04
- European:
Application number: JP20010154367 20010523
Priority number(s): JP20010154367 20010523

Abstract of JP 2002348473 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition which is excellent in stability, transparency and curability and of which the cured product is excellent in various properties like heat resistance, solvent resistance, alkaline resistance, weatherability, optical or electrical characteristics. SOLUTION: The curable composition contains as an essential constituent a silicon-containing polymer with a molecular weight of 500-1,000,000 having one or more of a reactive group A selected from the group consisting of $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{R}_1$, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{R}_2^2>-$, $\text{Si}-\text{R}_2^2>-$ $\text{OCOC}(\text{R}^3)>-\text{CH}_2-$, $\text{Si}-\text{R}_2^2>-\text{CN}$ and $\text{Si}-\text{R}_2^2>-\text{OH}$ group (wherein, R^1 is 1-5C allyl; R^2 is 1-5C alkylene containing a phenyl group; R^3 is a hydrogen or methyl), having no Si-OH group and having one or more crosslinking structures with Si-O-Si bond.

.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348473

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C08L 83/04

C08K 5/56

C08L101/00

(21)Application number : 2001-154367

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 23.05.2001

(72)Inventor : TAKESUTE KIYOSHI
FUJIGAMI WAKIFUMI
SUEYOSHI TAKASHI
KASAI TAKASHI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition which is excellent in stability, transparency and curability and of which the cured product is excellent in various properties like heat resistance, solvent resistance, alkaline resistance, weatherability, optical or electrical characteristics.

SOLUTION: The curable composition contains as an essential constituent a silicon-containing polymer with a molecular weight of 500-1,000,000 having one or more of a reactive group A selected from the group consisting of Si-OR1, Si-CH=CH2, Si-R2-CH=CH2, Si-H, Si-R2-NH2, Si-R2-OOC(R3)=CH2, Si-R2-CN and Si-R2-OH groups (wherein, R1 is 1-5C alkyl; R2 is 1-9C alkylene containing a phenyl group; R3 is a hydrogen or methyl), having no Si-OH group and having one or more crosslinking structures with Si-O-Si bond.

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to a hardenability constituent. In detail, it excels in stability, transparency, and hardening performance, and the hardened material is further related with the hardenability constituent excellent in various physical properties, such as heat resistance, solvent resistance, alkali resistance, weatherability, an optical property, and an electrical property.

[0002]

[Description of the Prior Art]Research with various composite materials which combined the organic nature raw material and the inorganic raw material is made.

Also industrially an inorganic bulking agent is compounded with an organic high polymer, or the technique etc. of coating which embellishes a surface of metal with an organic high polymer are used.

With these composite materials, since the raw material which constitutes it has a size more than a micron meter order, many performances of what can improve some physical properties only show the value simply expected from both additivity rule.

[0003]On the other hand, nanometer order and the organic inorganic composite material together put further with the molecular level are briskly studied for the size of the domain of each raw material in recent years. It not only has the characteristic as each raw material, but in such a material, becoming completely different new high-performance material from each raw material which has the strong point of both who cannot do anticipation is expected by an additivity rule.

[0004]Such organicity and an inorganic composite material have the hybrid model minutely distributed and decoded in it in the raw material of another side by making into a matrix the chemical bond type with which one raw material and the raw material of another side were mixed with the molecular level via the covalent bond, and one raw material. This mere distribution and decoded hybrid model may have the insufficient improvement in various physical properties, such as heat resistance and solvent resistance, when separation arises or it is used, for example as a hardening material, since there is no strong combination between both raw materials.

[0005]On the other hand, a sol gel process is well used as the technique of compounding an inorganic raw material. A sol gel process is a reaction from which the inorganic oxide which constructed the bridge is obtained at low temperature by hydrolysis of a precursor molecule, and the polycondensation reaction following it. There is a problem that gelling the inorganic raw material obtained by this sol gel process for a short period of time etc. has bad preservation stability. To Bulletin of the Chemical Society of Japan, and 1998 (No.9) and 571 (1998). Its attention is paid to a difference of the condensation speed by the chain length of the alkyl group of a bird alkoxy alkyl silane, adding a bird alkoxy long chain alkyl silane with a slow condensation speed, and closing the silanol group in a polysiloxane after the polycondensation of methyl trimetoxysilane, — further. When the condensation reaction of methyl trimetoxysilane was performed using the aluminum catalyst and the predetermined molecular weight was reached, the acetylacetone was added, ligand exchange was performed in the system of reaction, and improvement of preservation stability is tried. However, these methods of the improvement of

preservation stability were insufficient.

[0006]

[Problem to be solved by the invention] The purpose of this invention has the hardened material in providing the hardenability constituent containing the silicon containing polymer excellent in various physical properties, such as heat resistance, solvent resistance, alkali resistance, weatherability, an optical property, and an electrical property, further by excelling in stability, transparency, and hardening performance.

[0007]

[Means for solving problem] As a result of examining a silicon containing polymer wholeheartedly focusing on the preservation stability, this invention persons as an indispensable constituent, It has a specific reaction group, and does not have a silanol group, but has the one or more bridged structures by Si—O—Si combination, and its attention was paid to the silicon containing polymer of the molecular weights 500—1 million.

[0008] This invention as an indispensable constituent Namely, Si—OR¹, Si—CH=CH₂, Si—R²—CH=CH₂, Si—H, Si—R²—NH₂, The inside of a Si—R²—OCOC(R³)=CH₂ and Si—R²—CN and Si—R²—OH radical [type, The alkyl group of the carbon numbers 1—5 and R² R¹ The alkylene group of the carbon numbers 1—9 (a phenyl group is included), the reaction group A chosen from the group which R³ becomes from] which is hydrogen or a methyl group — a kind — or it having two or more sorts and, Si—OH radical does not have, but it has the one or more bridged structures by Si—O—Si combination, and the hardenability constituent containing the silicon containing polymer of the molecular weights 500—1 million is provided. This invention provides further the linear compounds reacted to the reaction group A which have the reaction group B, and/or the aforementioned hardenability constituent containing a curing catalyst. This invention provides the aforementioned hardenability constituent in which other at least two substituents combined with the silicon atom in the reaction group A are characterized by being an oxygen atom. The aforementioned hardenability constituent, wherein this invention is obtained by processing a silicon containing polymer with a hydrolytic ester compound is provided. This invention provides the aforementioned hardenability constituent, wherein a hydrolytic ester compound is a kind chosen from the group which consists of alt.formate, alt.acetate ester, tetraalkoxy methane, and carbonic ester, or two sorts or more.

[0009]

[Mode for carrying out the invention] In this invention, Si—OR¹, Si—CH=CH₂, Si—R²—CH=CH₂, Si—H, Si—R²—NH₂, and Si—R²—OCOC(R³)=CH₂, R¹ among a Si—R²—CN and Si—R²—OH radical [type The alkyl group of the carbon numbers 1—5, the reaction group A as which R² is chosen for the alkylene group (a phenyl group is included) of the carbon numbers 1—9, and R³ from the group which consists of] which is hydrogen or a methyl group — a kind — or it having two or more sorts and, Si—OH radical does not have, but it has the one or more bridged structures by Si—O—Si combination, and the silicon containing polymer of the molecular weights 500—1 million is used. It has combined with the silicon atom via direct or other substituents, and this reaction group A can consider the reaction which forms a chemical bond as the reaction group (for example, the reaction group B mentioned later) of those reaction group A or other compounds. The bridging by the Si—O—Si combination in a silicon containing polymer, As a structure of there being just one or more places and having these bridgings among the silicon containing polymer used by this invention, The shape of a ladder specifically formed by Si—O—Si combination (the shape of a rudder), Having structures, such as a cage and annular, is mentioned, all the structures, such as the shape of these ladders, a cage, and annular, may comprise Si—O—Si combination, and it may form the part by Si—O—Si combination. Of course, two or more Si—O—Si combination may be repeated.

[0010] When it has a Si—OR¹ group [inside of formula and R¹ is an alkyl group of the carbon numbers 1—5], the silicon containing polymer used by this invention, It is obtained by the

hydrolysis condensation reaction of the alkoxy silane which has a Si-OR¹ group [inside of formula and R¹ is an alkyl group of the carbon numbers 1-5], or chlorosilane, and These alkoxy silane or chlorosilane, A mixture with alkoxy silane and chlorosilane which have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi is chosen suitably, and it is obtained also by carrying out a hydrolysis condensation reaction. Furthermore, if needed, it may be made to react in an alcohol solvent, or may process with a hydrolytic ester compound. In addition, sodium can be obtained from a sodium silicate also by using the condensate of an after-removal silica dioxide by ionic exchange etc.

[0011]Si-CH=CH₂ which is the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, Si-R²-CH=CH₂, Si-H, Si-R²-NH₂, In the case of the silicon containing polymer of this invention which has Si-R²-OCOC(R³)=CH₂ and Si-R²-CN and a Si-R²-OH radical, Alkoxy silane and chlorosilane which have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, Or the mixture of alkoxy silane and chlorosilane which have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, the alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, or chlorosilane is chosen suitably, and it is obtained by carrying out a hydrolysis condensation reaction.

[0012]In the reaction using alkoxy silane and chlorosilane which have the reaction group A besides above-mentioned Si-OR¹ Motomochi, It is preferred to mix the alkoxy silane which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, and alkoxy silane and chlorosilane which do not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi in consideration of the inorganic matter nature of the silicon containing polymer to generate, and to perform a hydrolysis condensation reaction.

[0013]If the example of the alkoxy silane which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi used for this invention, or chlorosilane is given, That what is necessary is just to have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi in the molecule. For example, methyl dimethoxysilane (3-acryloxypropyl), (3-acryloxypropyl) Trimethoxysilane, allyl dimethoxysilane, Allyl trimethoxysilane, allyl triethoxysilane, aminophenyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, Butenyl triethoxysilane, 2-cyano ethyltriethoxysilane, 2-cyano ethyltrimethoxysilane, 3-cyano propylmethyl dimethoxysilane, 3 **AMINO propylmethyl dimethoxysilane, 3-cyanopropyl triethoxysilane, Hydroxymethyl triethoxysilane, methacryloxy-methyl triethoxysilane, Methacryloxy-methyl trimethoxysilane, meta-KURIROKI propyl triethoxysilane, meta-KURIROKI propyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, methyl dimethoxysilane, phenyl diethoxysilane, triethoxysilane, vinylmethyldiethoxysilane, vinylmethyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, and instead of [of each of these ARUKOKISHI] — a chlorination thing — further, The fluorinated compound used as the deuteride in which all or a part of these alkoxy silane and chlorosilane of the hydrogen atom serve as heavy hydrogen, or a fluorine atom, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used. In the case of the silicon containing polymer which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, it is preferred that other at least two substituents combined with the silicon atom in the reaction group A contain what is an oxygen atom.

[0014]As an example of alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi used for this invention, or chlorosilane, Acetoxy methyl trimethoxysilane, benzyl triethoxysilane, Bis(triethoxy silyl)methane, bis(triethoxy silyl)ethane, Bis(triethoxy silyl)hexane, 3-bromopropyl trimethoxysilane, Butyltrimethoxysilane, chloromethyl triethoxysilane, chlorophenyl triethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, diethyltriethoxysilane, Dimethyl diethoxysilane, a dimethylid methoxy run, dodecyl trimethoxysilane, Ethyltriethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, butyltrimethoxysilane, Methoxy propyltrimethoxysilane and methyl triethoxysilane, Methyl trimethoxysilane, octyl trimethoxysilane, phenylmethyltriethoxysilane, Phenylmethyldimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, a tetraethoxysilane,

a tetramethoxy silane, tolyl trimethoxsilane, diphenyldimethoxsilane, diphenyl diethoxysilane, trimethylmethoxysilane, trimethylethoxysilane, triethylethoxysilane, a triphenylethoxysilane, and instead of [of each of these ARUKOKISHI] — a chlorination thing — further, A fluorinated compound used as deuteride in which all or a part of these alkoxy silane and chlorosilane of a hydrogen atom serve as heavy hydrogen, or a fluorine atom, etc. are mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used. As for alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, when the reaction group A is a silicon containing polymer of a Si-OR¹ group, it is preferred that other at least two substituents combined with a silicon atom which has combined an alkoxy group contain what is an oxygen atom.

[0015]As for the compounding ratio of the alkoxy silane which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, and the alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, 0:100-100:0 are preferred at a mole ratio. It is 5:95-95:5 more preferably.

[0016]It is preferred that other at least two substituents combined with the silicon atom in the reaction group A of the silicon containing polymer of this invention are oxygen atoms.

[0017]The above, the alkoxy silane which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, and the alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, Process with other metaled alcoholates and complexes by request, or use together with them, and a hydrolysis condensation reaction is performed, It is also possible to include metal other than silicon, for example, boron, magnesium, aluminum, a phosphorus, titanium, iron, zinc, a zirconium, niobium, tin, a tellurium, tantalum, etc. in a silicon containing polymer.

[0018]In this invention — the hydrolysis condensation reaction of alkoxy silane or chlorosilane — what is called sol — what is necessary is just to perform — gel reaction — such sol — the method of performing a hydrolysis condensation reaction with catalysts, such as acid or a base, is mentioned in a non-solvent or a solvent as a — gel reaction. The solvent in particular used at this time is not limited, but specifically, Water, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, acetone, methyl ethyl ketone, dioxane, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned, and using these one sort can also mix and use two or more sorts.

[0019]By hydrolysis according [alkoxy silane or chlorosilane] to water, the hydrolysis condensation reaction of the above-mentioned alkoxy silane or a KURORU silane generates a silanol group (SiOH group), and when these generated silanol groups, or a silanol group and an alkoxy group condense, it progresses. In order to make it follow this reaction, it is preferred to add optimum dose of water, and it may be added into a solvent, and water may dissolve in water, and may add a catalyst. A hydrolysis reaction progresses also with the moisture in the air, or a small amount of moisture which are contained in a solvent.

[0020]Catalysts, such as acid used at the above-mentioned hydrolysis condensation reaction, and a base, If a hydrolysis condensation reaction is promoted, especially, it will not be limited but specifically, Inorganic acid, such as chloride, phosphoric acid, and sulfuric acid; Acetic acid, p-toluenesulfonic acid, Organic acid, such as phosphoric acid monoisopropyl; Sodium hydroxide, a potassium hydrate, Inorganic bases, such as lithium hydroxide and ammonia; Trimethylamine, triethylamine, Amine compounds, such as monoethanolamine and diethanolamine; Tetraisopropyl titanate, Titanium ester species, such as tetrabutyl titanate; Dibutyltin laurate, tin carboxylate [, such as octylstannic acid,], — boron compound [, such as trifluoro boron], — iron. Metal carboxylate, such as a chloride of metal, such as cobalt, manganese, and zinc, naphthenate or an octyl acid salt; aluminium compounds, such as aluminum tris acetyl acetate, etc. are mentioned, and using these one sort can also use two or more sorts together. After adding an acid catalyst and making it follow a reaction under acidity (pH 7 or less), the method of adding a base catalyst and reacting under neutralization thru/ or basicity is mentioned as a desirable example.

[0021]In the case of the silicon containing polymer which an order in particular of a hydrolysis condensation reaction is not limited, but has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, Both mixing of the alkoxy silane which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, and the alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi is carried out, By the alkoxy silane independent which may perform a hydrolysis condensation reaction and

does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi. After performing a hydrolysis condensation reaction to some extent, the alkoxy silane which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi may be added, and a hydrolysis condensation reaction may be performed further. By the alkoxy silane independent which has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi conversely, after performing a hydrolysis condensation reaction to some extent, the alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi may be added, and a hydrolysis condensation reaction may be performed. The hydrolysis condensation reaction of a kind of the alkoxy silane which, of course, has the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, or chlorosilane, or two sorts or more of mixtures may be carried out. What is necessary is just to perform a hydrolysis condensation reaction for a kind of the alkoxy silane which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi, or chlorosilane, or two sorts or more of mixtures, when obtaining the silicon containing polymer which does not have the reaction group A besides Si-OR¹ Motomochi.

[0022]What is necessary is for what is necessary to be just to remove a reactional solvent, water, and a catalyst, to add solvents, such as butanol, and just to carry out decompression distilling off of the extracting solvent under a nitrogen air current after solvent extraction, in order to obtain the silicon containing polymer generated at the above-mentioned hydrolysis condensation reaction. Processing for obtaining a hardenability constituent for the solution after a hydrolysis condensation reaction to the processing pan by hydrolytic ester, after remaining as it is or performing decatalyst processing may be performed.

[0023]It is polystyrene conversion, weight average molecular weight is 1 million from 500, and the molecular weight of the silicon containing polymer used by this invention is 100,000 from 1000 preferably. If smaller than 500, desirable physical properties will not be acquired, if larger than 1 million, composite-ization with a nano meter level and a molecular level cannot be performed, output will not become uneven, it will not become opaque, or sufficient physical properties will not be acquired.

[0024]Although the number of the reaction groups A in the silicon containing polymer used by this invention is not nearby, especially a thing limited, 1 or more per a molecule of silicon containing polymer and 1 per highest silicon atom need it for the molecular weight of the silicon containing polymer obtained. If less than this, a chemical bond with the linear compounds which have the reactive functional group B will not be performed, but if more than this, what is called inorganic (inorganic physical properties) will decrease by the reaction group in a silicon containing polymer.

[0025]Although the silicon containing polymer which has the reaction group A of the indispensable constituent of this invention does not have Si-OH radical (silanol group), by processing especially with a hydrolytic ester compound, it can close a silanol group and can improve preservation stability remarkably. As a hydrolytic ester compound, alt.formate, alt.acetate ester, tetraalkoxy methane, carbonic ester, etc. can be used, and alt.formic acid trialkyl ester, tetraalkoxy methane, etc. are especially preferred. It is also possible to obtain the silicon containing polymer which does not have Si-OH radical by adjusting reaction conditions, such as a catalyst of a hydrolysis condensation reaction, temperature, reaction time, and a charge.

[0026]The disposal method in hydrolytic ester is in the state where the solvent was mixed with the silicon containing polymer which is a constituent, or the silicon containing polymer. Or it is in the state mixed with a silicon containing polymer and the linear compounds which have the reactive functional group B, or it is preferred for what is necessary to be just to add an excessive amount of hydrolytic ester, and to carry out stirring and heating then, where a curing catalyst is mixed with a silicon containing polymer and the linear compounds which have the reactive functional group B. What is necessary is to carry out scale loss pressure and just to remove unreacted hydrolytic ester under a nitrogen air current, after processing. By this processing, a silanol group is lost and preservation stability becomes good. Of course, it is important for the quantity of the reaction group in a silicon containing polymer by processing to

make it not influenced.

[0027]Although restriction does not have linear compounds which have the reaction group B used for this invention, it is necessary to have a functional group reacted to the reaction group A of a silicon containing polymer, and the low molecular weight compound which has one or more reaction groups in a molecule, and a high molecular compound can be used. The chemical bond of the reaction group may be suitably carried out to a high molecular compound. When the example of the reaction group B is given, a H-Si-basis, a HO-Si-basis, an R¹O-Si-basis, A CH₂=C(R³)-basis and CH₂=C(R³)-R²-basis, CH₂=C(R³)-COO -(R²)- A basis, a hydroxyl group, an epoxy group, alicyclic epoxy groups, etc. are mentioned [as for inside of formula, and R¹, the alkylene group (a phenyl group is included) of the carbon numbers 1-9 and R³ of the alkyl group of the carbon numbers 1-5 and R² are hydrogen or a methyl group]. As a high molecular compound, dimethylpolysiloxane, a diphenylpolysiloxane, A dimethylsiloxane diphenyl siloxane copolymer, polyimide resin, Polyalkylene glycols, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, polyurethane resin, an epoxy resin, phenol resin, polyester, melamine resin, polyamide resin, etc. are mentioned as the example.

[0028]The curing catalyst used by this invention is not limited by the kind or curing method of a reaction group. For example, as a catalyst for Si-OR condensation reactions, Bis(2-ethylhexanoate)tin, bis(neo decanoate)tin, di-n-butyl butoxychlorotin, di-n-butyl diacetoxytin, di-n-butyl dilauryl acid tin, diethyl dilauryl acid tin, etc. are mentioned. For example as a catalyst for Si-H addition reactions, a platinum-carbonyl vinylmethyl complex, a platinum-dimethyl tetramethyl disiloxane complex, a platinum-cyclovinylmethyl siloxane complex, a platinum-octyl aldehyde complex, etc. are mentioned. These curing catalysts can also use two or more sorts together.

[0029]In order to obtain the hardenability constituent of this invention, the linear compounds and/or the curing catalyst which have the reaction group B if needed are mixed with a silicon containing polymer, and heating etc. are processed according to the curing catalyst etc. which were used. The linear compounds which restriction in particular does not have in the mixed method, for example, have a silicon containing polymer and the reaction group B. The method of mixing just before use, the method which it mixes beforehand, and adds a curing catalyst and is stiffened by processing of heating etc. to perform a hardening reaction, the method of all mixing beforehand and stiffening with heating etc. to perform a hardening reaction, etc. are mentioned.

[0030]The silicon containing polymer of this invention does not have the denaturation or the increase in a molecular weight under preservation, and is excellent in preservation stability. Especially the preservation stability of the silicon containing polymer processed especially with the hydrolytic ester compound is excellent.

[0031]It is a weight ratio in order to consider it as the outstanding composite material which had a silicon containing polymer and the characteristic of both linear compounds which has the reactant group B, although what is necessary is just to adjust suitably according to the physical properties of the hardened material made profitably [the compounding ratio of the hardenability constituent of this invention] like, Silicon containing polymer: Linear-compounds =100.0 : 1.99 are preferred.

[0032]The hardenability constituent of this invention serves as a chemical bond type composite material which the silicon containing polymer which is an inorganic raw material, and the linear compounds which are organic nature raw materials mixed with nanometer order and also a molecular level by joining together by a covalent bond by making it harden. The obtained hardened material has the character of both an organic nature raw material and an inorganic raw material, and is excellent in especially heat resistance, solvent resistance, and alkali resistance. Since the chemical bond mold-curing nature constituent of this invention is uniform and transparent, the permeability of light, such as ultraviolet rays, is good and still more possible also for photo-curing. The composite material excellent in dynamic characteristics, such as weatherability, hardness, resistance to contamination, fire retardancy, moisture resistance, gas barrier property, flexibility, elongation and intensity, electric insulation, and lower dielectric constant nature, the optical property, the electrical property, etc. can be obtained again.

[0033]Other publicly known additive agents, a bulking agent, various resin, etc. can be blended with the hardenability ingredient of this invention in the range which does not spoil the performance made into the purpose of this invention other than said essential ingredient as an optional component. Various kinds of organic functional groups can be combined, and functional group can be carried out to the silicon containing polymer which has a reaction group. The hardenability constituent of this invention or its hardened material can be made into a matrix, and the highly efficient composite material which distributed other useful compounds can be created.

[0034]

[Working example]Hereafter, this invention is not limited by these embodiments although an embodiment explains this invention further. It is based on weight the "part" in an embodiment, and "%."

mixing 72 copies of 1-butanol as a solvent to 72 copies of Synthetic Example 1:silicon containing polymer A methyl triethoxysilane — up to 70 ** — warming — in the back, 22 copies of phosphoric acid aqueous solutions were dropped 0.12%. It reacted at 80 ** after dropping for 1 hour. Subsequently, sodium hydroxide solution was added and it reacted at 80 ** after neutralizing reaction mixture for 1 hour. 680 copies of 1-butanol was added to 185 pairs in the obtained reaction mixture. After adding 800 copies of ion exchange water to this and performing rinsing 3 times, the solvent was distilled off at 40 ** and 1330 Pa (10mmHg) under the nitrogen air current, and silicon containing polymer a was obtained. 200 copies of triethyl orthoformate were added to the obtained silicon containing polymer a 40 copy, volatile components, such as unreacted triethyl orthoformate, were distilled off at 70-90 ** and 1330 Pa (10mmHg) under the nitrogen air current after 1 time processing at 130 **, and silicon containing polymer A was obtained. As a result of analysis by GPC, it is the weight average molecular weight 3700, and the silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by ¹H-NMR which uses DMSO-d⁶ as a solvent. The weight average molecular weight of 30 days after is 3700 in 40 ** preservation, and the silicon polymer A was changeless.

[0035]The synthetic example 2: The synthetic methyl triethoxysilane (ten copies), phenyltrimethoxysilane (11 copies), and the 0.032% phosphoric acid aqueous solution (9.7 copies) of silicon containing polymer B were mixed, and it reacted at 10 ** for 3 hours. Ethanol (24 copies) was added, sodium hydroxide solution was added, and it reacted for 15 minutes at 30 ** after neutralizing reaction mixture. Subsequently, triethyl orthoformate (130 copies) was added and it stirred at 130 ** for 1 hour. then, after adding (0.5 copy) and processing adsorbent (Kyowa Chemical Industry KYOWADO 600S and the following — the same) at 100 **, adsorbent was filtered, the volatile constituent was distilled off in 150 ** and 10mmHg after removal, and silicon containing polymer B was obtained. Weight average molecular weight was 3300 as a result of analysis by GPC. The silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by ¹H-NMR which uses acetone d⁶ as a solvent.

[0036]The synthetic example 3: The phosphoric acid aqueous solution (18 copies) was mixed with the synthetic methyl triethoxysilane (32 copies) of silicon containing polymer C 0.032%, and it reacted at 10 ** for 30 minutes after adding vinyltrimetoxysilane (three copies) after a reaction for 30 minutes at 10 **. Sodium hydroxide solution was added and it reacted for 15 minutes at 30 ** after neutralizing a reaction. Subsequently, triethyl orthoformate (245 copies) was added and it stirred at 130 ** for 1 hour. Then, adsorbent (0.2 copy) was added, after processing at 100 **, adsorbent was filtered, the volatile constituent was distilled off in 80 ** and 10mmHg after removal, and silicon containing polymer C was obtained. Weight average molecular weight was 8400 as a result of analysis by GPC. The silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by ¹H-NMR which uses DMSO-d⁶ as a solvent.

[0037]The synthetic example 4 : Synthetic phenyltrimethoxysilane of silicon containing polymer D (40 copies), Methyl triethoxysilane (29 copies) and a 0.032% phosphoric acid aqueous solution (35 copies) were mixed, and it reacted at 10 ** for 30 minutes after adding vinyltrimetoxysilane (5.9 copies) after a reaction for 90 minutes at 10 **. Ethanol (58 copies) was added, and after

stirring, sodium hydroxide solution was added and it reacted for 60 minutes at 10 ** after neutralizing reaction mixture. Subsequently, triethyl orthoformate (490 copies) was added and it stirred at 130 ** for 1 hour. Then, adsorbent (0.4 copy) was added, after carrying out 1 time processing at 100 **, adsorbent was filtered, the volatile constituent was distilled off in 80 ** and 10mmHg after removal, and silicon containing polymer D was obtained. Weight average molecular weight was 4200 as a result of analysis by GPC. The silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by ¹H-NMR which uses acetone d⁶ and CDCl₃ as a solvent.

[0038]The synthetic example 5: The phosphoric acid aqueous solution (8.8 copies) was mixed with the synthetic methyl triethoxysilane (16 copies) of silicon containing polymer E 0.032%, and after adding triethoxysilane (1.6 copies) after a 1-hour reaction at 10 **, it reacted at 10 ** for 2 hours. Sodium hydroxide solution was added and it reacted for 15 minutes at 60 ** after neutralizing reaction mixture. Subsequently, triethyl orthoformate (123 copies) was added and it stirred at 130 ** for 1 hour. Then, adsorbent (0.1 copy) was added, after processing at 100 **, adsorbent was filtered, the volatile constituent was distilled off in 150 ** and 10mmHg after removal, and silicon containing polymer E was obtained. Weight average molecular weight was 3300 as a result of analysis by GPC. The silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by ¹H-NMR which uses DMSO-d⁶ as a solvent.

[0039]The synthetic example 6 : Synthetic methyl triethoxysilane (7.1 copies) and phenyltrimethoxysilane (four copies) of silicon containing polymer F, And a phosphoric acid aqueous solution (8.8 copies) was mixed 0.032%, and after adding triethoxysilane (1.6 copies) after a 1-hour reaction at 10 **, it reacted at 10 ** for 2 hours. Sodium hydroxide solution was added and it reacted at 30 ** after neutralizing reaction mixture for 1 hour. Subsequently, triethyl orthoformate (123 copies) was added and it stirred at 130 ** for 1 hour. Then, adsorbent (0.1 copy) was added, after processing at 100 **, adsorbent was filtered, a volatile constituent was distilled off in 150 ** and 10mmHg after removal, and silicon containing polymer F was obtained. Weight average molecular weight was 4900 as a result of analysis by GPC. A silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by ¹H-NMR which uses acetone d⁶ as a solvent.

[0040]The synthetic example 7: Synthetic aminopropyl triethoxysilane (two copies) of silicon containing polymer G, water (0.5 copy), and ethanol (7.9 copies) were mixed, and after adding methyl triethoxysilane (16 copies) after a 1-hour reaction at 78 **, it reacted at 78 ** for 4 hours. Subsequently, methyl isobutyl ketone (135 copies) is added and distilled. After temperature of reaction mixture amounted to 100 **, after 2 more hour stirring, it decompressed and a solvent was distilled off. Subsequently, chloroform (150 copies) and pyridine (9.5 copies) were added, trimethylchlorosilane (5.4 copies) was dropped, and it reacted at 50 ** for 4 hours. Solid content which added toluene (43 copies) after decompression distilling off, and deposited a solvent was filtered, adsorbent (0.1 copy) was added, after processing at 100 **, adsorbent was filtered, a volatile constituent was distilled off in 150 ** and 10mmHg after removal, and silicon containing polymer B was obtained. Weight average molecular weight was 3700 as a result of analysis by GPC.

[0041]The synthetic example 8 : The synthetic methyl triethoxysilane of silicon containing polymer H (27 copies), Phenyltrimethoxysilane (ten copies) and a 0.032% phosphoric acid aqueous solution (18 copies) were mixed, after a 2-hour reaction and sodium hydroxide solution were added at 10 **, and it reacted for 40 minutes at 40 ** after after neutralization. Subsequently, chloroform (100 copies) was added, pyridine (24 copies) was added after drying in the salt cake, dimethylvinylchlorosilane (24 copies) was dropped, and it reacted for 1 hour. Decompression distilling off of the volatile constituent was carried out at 50 ** after filtering the solid content which adding toluene (100 ml) and deposited the solvent after decompression distilling off at 40 **, and the silicon polymer H was obtained. Weight average molecular weight was 92000 as a result of analysis by GPC. The silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by ¹H-NMR which uses acetone d⁶ and CDCl₃ as a solvent.

[0042]The synthetic example 9: Except that the temperature of decompression distilling off of

dimethylchlorosilicane (19 copies) and the last instead of the synthetic dimethylvinylchlorosilicane (24 copies) of silicon containing polymer I was 100 **, it processed like the synthetic example 9 and the silicon polymer I was obtained. Weight average molecular weight was 79000 as a result of analysis by GPC. The silanol group (SiOH group) was not detected as a result of analysis by $^1\text{H-NMR}$ which uses acetone d^6 as a solvent.

[0043]Dibutylidiacetoxytin (0.01 copy) was mixed as embodiment 1 silicon-containing-polymer A (seven copies), a silanol end diphenylcyclohexane-dimethylsiloxane copolymer (three copies), and a curing catalyst, and the transparent hardenability constituent was obtained. It hardened after dropping this hardenability constituent on a glass plate in "room temperature \rightarrow (part for 10 **/) \rightarrow 150 **x10 minute \rightarrow (part for 10 **/) \rightarrow 200 **x10 minute \rightarrow (part for 10 **/) \rightarrow 250 **x4 hour", and the transparent film was obtained. The film was uniform without muddiness etc. and excellent in transparency.

[0044]Dibutylidiacetoxytin (0.01 copy) was mixed as embodiment 2 silicon-containing-polymer B (seven copies), a silanol end diphenyl siloxane dimethylsiloxane copolymer (three copies), and a curing catalyst, and the transparent hardenability constituent was obtained. It hardened after dropping this hardenability constituent on a glass plate in "room temperature \rightarrow (part for 10 **/) \rightarrow 150 **x10 minute \rightarrow (part for 10 **/) \rightarrow 200 **x10 minute \rightarrow (part for 10 **/) \rightarrow 250 **x4 hour", and the transparent film was obtained. The film was uniform without muddiness etc. and excellent in transparency.

[0045]Embodiment 3 silicon-containing-polymer C (five copies), H end polydimethyl siloxane (five copies), and the platinum carbonyl vinylmethyl siloxane solution (0.01 copy) were mixed, and the transparent hardenability constituent was obtained. This hardenability constituent was heated at 150 ** after being dropped on a glass plate for 2 hours, and the transparent film was obtained. The film was uniform without muddiness etc. and excellent in transparency.

[0046]Embodiment 4 silicon-containing-polymer C (five copies), silicon containing polymer E (five copies), and a platinum carbonyl vinylmethyl siloxane solution (0.01 copy) were mixed, and the transparent hardenability constituent was obtained. This hardenability constituent was heated at 150 ** after being dropped on a glass plate for 2 hours, and the transparent film was obtained. The film was uniform without muddiness etc. and excellent in transparency.

[0047]Embodiment 5 silicon-containing-polymer D (five copies), silicon containing polymer F (five copies), and a platinum carbonyl vinylmethyl siloxane solution (0.01 copy) were mixed, and the transparent hardenability constituent was obtained. This hardenability constituent was heated at 150 ** after being dropped on a glass plate for 2 hours, and the transparent blue film was obtained. The obtained film was uniform without muddiness etc. and excellent in transparency.

[0048]It mixed cooling [to embodiment 6 bisphenol-A-type epoxy resin ADEKA resin EP-4100 [the Asahi Denka Kogyo K.K. make and the weight per epoxy equivalent 190], added silicon containing polymer G so that the active hydrogen equivalent might turn into 95% of a weight per epoxy equivalent, and] to it. Stirring was performed for about 1 minute, it plastered on the glass plate, aluminum foil was stuck on it, and 120 ** performed curing treatment after that at 60 ** for 4 hours for 1 hour. The hardened material was uniform and its heat resistance was still better.

[0049]Embodiment 7 silicon-containing-polymer H (five copies), silicon containing polymer I (five copies), and a platinum carbonyl vinylmethyl siloxane solution (0.01 copy) were mixed, and the transparent hardenability constituent was obtained. This hardenability constituent was heated at 150 ** after being dropped on a glass plate for 2 hours, and the transparent film was obtained. Although flexibility was a little insufficient for the obtained film, it was uniform without muddiness etc. and excelled in transparency.

[0050]

[Effect of the Invention]According to this invention, it excels in stability, transparency, and hardening performance, and the hardenability constituent the hardened material excelled [constituent] in various physical properties, such as heat resistance, solvent resistance, alkali resistance, weatherability, an optical property, and an electrical property, can be provided further.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As an indispensable constituent, $\text{Si}-\text{OR}^1$, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$, Inside of a $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ and $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ and $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ radical [type, An alkyl group of the carbon numbers 1-5 and R^2 R^1 An alkylene group of the carbon numbers 1-9 (a phenyl group is included), A hardenability constituent, wherein it has two or more sorts, and $\text{Si}-\text{OH}$ radical does not have, but R^3 has a kind or the one or more bridged structures by $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ combination for the reaction group A chosen from a group which consists of] which is hydrogen or a methyl group and contains a silicon containing polymer of the molecular weights 500-1 million.

[Claim 2] Linear compounds reacted to the reaction group A which have the reaction group B and/or the hardenability constituent containing a curing catalyst according to claim 1.

[Claim 3] The hardenability constituent according to claim 1 or 2, wherein other at least two substituents combined with a silicon atom in the reaction group A are oxygen atoms.

[Claim 4] A hardenability constituent given in any 1 clause of Claims 1-3 obtaining by processing a silicon containing polymer with a hydrolytic ester compound.

[Claim 5] The hardenability constituent according to claim 4, wherein a hydrolytic ester compound is a kind chosen from a group which consists of alt.formate, alt.acetate ester, tetraalkoxy methane, and carbonic ester, or two sorts or more.

[Translation done.]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-348473

(P2002-348473A)

(43)公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51)Int.Cl.⁷
 C 0 8 L 83/04
 C 0 8 K 5/56
 C 0 8 L 101/00

識別記号

F I
 C 0 8 L 83/04
 C 0 8 K 5/56
 C 0 8 L 101/00

タ-ゴ-⁷ (参考)
 4 J 0 0 2

(21)出願番号 特願2001-154367 (P2001-154367)
 (22)出願日 平成13年5月23日 (2001.5.23)

(71)出願人 000000387
 旭電化工業株式会社
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
 (72)発明者 武治 清
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
 化工業株式会社内
 (73)発明者 鹿上 利生文
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
 化工業株式会社内
 (74)代理人 10005/874
 弁理士 曾我 道臣 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 安定性、透明性、硬化性能に優れ、更にその硬化物が、耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 必須の構成成分として、Si-OR¹、Si-CH=CH₂、Si-R²-CH=CH₂、Si-H、Si-R²-NH₂、Si-R²-OCOC (R²)=CH₂、Si-R²-CNおよびSi-R²-OH基〔式中、R¹は炭素数1～5のアルキル基、R²は炭素数1～9のアルキレン基(フェニル基を含む)、R³は水素またはメチル基である〕からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、Si-OH基は有さず、Si-O-Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～100万のケイ素含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】必須の構成成分として、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ および $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～9のアルキレン基（フェニル基を含む）、 R^3 は水素またはメチル基である】からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基は有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～1000万のケイ素含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】さらに、反応基Aと反応する、反応基Bを有する線状化合物、および/または硬化触媒を含有することを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】反応基A中のケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であることを特徴とする、請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】ケイ素含有重合体が、加水分解性エステル化合物で処理されることにより得られることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】加水分解性エステル化合物が、オルト磷酸エステル、オルト酢酸エステル、テトラアルコキシメタンおよび炭酸エステルからなる群から選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項4記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物に関する。詳しくは、安定性、透明性、硬化性能に優れ、更に、その硬化物が耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機性素材と無機性素材を組み合わせた複合材は、さまざまな研究がなされており、工業的にも有機高分子に無機充填剤を複合したり、金属表面を有機高分子で修飾するコーティングの手法等が利用されている。これらの複合材料では、それを構成している素材がミクロンメートルオーダー以上の大きさを持っているため、一部の物性を向上することはできるものの、多くの性能は単純に両者の加成則から予想される値を示すに過ぎない。

【0003】一方、近年、各素材のドメインの大きさがナノメートルオーダー、更には、分子レベルで組み合わされた有機・無機複合材料が盛んに研究されている。このような材料では、各素材としての特性を併せ持つのならず、加成則では予想ができない両者の長所を兼ね備えた、それぞれの素材とは全く異なる新しい機能性材料

となることが期待される。

【0004】このような有機・無機複合材料は、共有結合を介して一方の素材と他方の素材が分子レベルで混合された化学結合型と、一方の素材をマトリックスとして、他方の素材をその中に微細に分散、複合化された混合型がある。この微細な分散、複合化された混合型は、両素材間の強い結合がないために、分離が生じたり、例えば硬軟化材料として使用した場合、耐熱性、耐溶剤性等の諸物性の向上が不十分な場合がある。

【0005】一方、無機性素材を合成する手法としてゾル・ゲル法がよく利用される。ゾル・ゲル法とは、前駆体分子の加水分解をそれに続く重縮合反応により、架橋した無機酸化物が低温で得られる反応である。このゾル・ゲル法で得られる無機性素材は、短時間でゲル化するなど、保存安定性が悪いという問題がある。日本化学会誌、1998 (No. 9)、571 (1998) には、トリアルコキシアルキルシランのアルキル基の鎖長による縮合速度の相違に着目し、メチルトリメトキシシランの重縮合後に縮合速度の遅いトリアルコキシ長鎖アルキルシランを添加してポリシリコキサン中のシラノール基を封じること、更には、アルミニウム触媒を用いてメチルトリメトキシシランの縮合反応を行い所定の分子量に到達した時点でアセチルアセテンを添加して、反応系中で配位子交換を行い保存安定性の改良を試みている。しかしこれらの方法では保存安定性の改善は不充分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安定性、透明性、硬化性能に優れ、更にその硬化物が、耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた、ケイ素含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ケイ素含有重合体について、その保存安定性等を中心に銳意検討した結果、必須の構成成分として、特定の反応基を有し、シラノール基を有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～1000万のケイ素含有重合体に着目した。

【0008】すなわち本発明は、必須の構成成分として、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{C}\text{H}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ および $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～9のアルキレン基（フェニル基を含む）、 R^3 は水素またはメチル基である】からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 基は有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～1000万のケイ素

含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、さらに、反応基Aと反応する、反応基Bを有する線状化合物、および／または硬化触媒を含有することを特徴とする前記の硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、反応基A中のケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であることを特徴とする、前記の硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、ケイ素含有重合体が、加水分解性エステル化合物で処理されることにより得られることを特徴とする前記の硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、加水分解性エステル化合物が、オルト酸エステル、オルト酢酸エステル、デトラアルコキシメタンおよび炭酸エステルからなる群から選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする前記の硬化性組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{C}-\text{N}$ および $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～9のアルキレン基（フェニル基を含む）、 R^3 は水素またはメチル基である】からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基は有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量5000～1000万のケイ素含有重合体が用いられる。この反応基Aはケイ素原子に直接または他の置換基を経由して結合しており、その反応基A同士あるいは他の化合物の反応基（例えば後述する反応基B）と、化学結合を形成する反応を示すことができる。ケイ素含有重合体中の、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけは、本発明で用いられるケイ素含有重合体中、一箇所以上あればよく、これら橋かけを有する構造としては、具体的には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合によって形成される、はしご状（ラグ状）、かご状、環状等の構造を有していることが挙げられ、それらははしご状、かご状、環状等の構造の全てが $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合で構成されていてもよく、一部を $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合で形成しててもよい。もちろん $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合は複数個繰り返してもよい。

【0010】本発明で用いられるケイ素含有重合体は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基である】を有する場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基である】を有するアルコキシラン、またはクロロシランの加水分解・縮合反応により得られ、それらアルコキシランまたはクロロシランと、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランやクロロシランとの混合物を適宜選択し、加水分解・縮合反応することによっても得られる。さらにに必要に応じて、アルコール浴液中で反応させたり、加水分解性エステル化合物で処理してもよい。その他ケイ酸ナト

リウムからナトリウムをイオン交換等で除去後二酸化ケイ素の縮合物を利用することによっても得ることができる。

【0011】 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aである、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基を有する本発明のケイ素含有重合体の場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランやクロロシラン、または $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランやクロロシランと $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシランやクロロシランの混合物を適宜選択し、加水分解・縮合反応することにより得られる。

【0012】上記 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランやクロロシランを用いる反応においては、生成するケイ素含有重合体の無機性を考慮して、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランと、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシランやクロロシランを混合して加水分解・縮合反応を行なうのが好ましい。

【0013】本発明で用いられる $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランやクロロシランの例を挙げると、分子中に $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを持つていればよく、例えば、（3-アクリロキシプロピル）メチルジメトキシラン、（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシラン、アリルジメトキシラン、アリルトリメトキシラン、アリルトリエトキシラン、アミノフェニルトリメトキシラン、3-アミノノブロピルトリメトキシラン、3-アミノノブロピルトリメトキシラン、ブチニルトリエトキシラン、2-シアノエチルトリエトキシラン、2-シアノエチルトリメトキシラン、3-シアノノブロピルメチルジメトキシラン、3-シアノノブロピルトリエトキシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシラン、メタクリロキプロピルトリメトキシラン、メチルジエトキシラン、メチルジメトキシラン、フェニルジエトキシラン、トリエトキシラン、ビニルメチルジエトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルメチルジメトキシラン、ビニルトリメトキシラン、およびこれらのアルコキシの代わりにクロロ化物、更には、これらアルコキシランやクロロシランの水素原子の全部または一部が重水素となっている重水素化物あるいはフッ素原子となっているフッ素化物、等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するケイ素含有重合体の場合は、反応基A中のケイ素原子に結合している他の

少なくとも2つの置換基が、酸素原子であるものを含むことが好ましい。

【0014】また、本発明に用いられる、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシランやクロロシランの例としては、アセトキシメチルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、3-ブロモプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メトキシアロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、およびこれらの各アルコキシの代わりにクロル化物、更には、これらアルコキシランやクロロシランの水素原子の全部または一部が重水素となっている重水素化物あるいはフッ素原子となっているフッ素化物、等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、反応基Aが $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基のケイ素含有重合体の場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシランはアルコキシ基の結合しているケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であるものを含むことが好ましい。

【0015】 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランと $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシランの配合比は、モル比で0:100～100:0が好ましい。より好ましくは、5:95～95:5である。

【0016】また本発明のケイ素含有重合体の、反応基A中のケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であるのが好ましい。

【0017】上記、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシラン、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシランは、所望により他の金属のアルコラートや錯体で処理したり、あるいはそれらと併用して加水分解・縮合反応を行ない、ケイ素含有重合体にケイ素以外の金属、例えばホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニアム、ニアオブ、スズ、テルル、タンタルなどを組み入れることも

可能である。

【0018】本発明において、アルコキシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、いかゆるゾル・ゲル反応を行えばよく、そのようなゾル・ゲル反応として、無溶媒もしくは溶媒中で、酸または塩基等の触媒で加水分解・縮合反応を行なう方法が挙げられる。この過程で用いられる溶媒は、特に限定されず、具体的には、水、メタノール、エタノール、1-ブロボナール、イソブロボナール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらの1種を用いることとも、2種以上を混合して用いることができる。

【0019】上記アルコキシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、アルコキシランやクロロシランが、水による加水分解により、シラノール基($\text{Si}(\text{OH})_4$ 基)を生成し、この生成したシラノール基同士が、またはシラノール基とアルコキシ基が縮合することにより進む。

この反応を進ませるためには、適量の水を加えることが好ましく、水は溶媒中に加えてもよく、触媒を水に溶解して加えてもよい。また、空気中の水分あるいは、溶媒中に含まれる微量の水分によっても加水分解反応は進む。

【0020】上記加水分解・縮合反応で用いられる酸、塩基等の触媒は、加水分解・縮合反応を促進するものであれば、特に限界されず、具体的には、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸類；醇酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸モノイソブロピル等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノクタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン化合物類；テトライソブロピルチタノート、テトラブチルチタノート等のチタンエステル類；ジブチル錫ラウレート、オクチル錫酸等の錫カルボン酸塩類；トリフルオロボロン等のホウ素化合物類；鉄、コバルト、マンガン、亜鉛等の金属の塩化物やナフラン酸塩あるいはオクチル酸塩等の金属カルボン酸塩類；アルミニウムトリスアセチルアセテート等のアルミニウム化合物等が挙げられ、これらの1種を用いることも、2種以上を併用することもできる。酸触媒を加えて、酸性下($\text{pH} 7$ 以下)で反応を進ませた後、塩基触媒を加えて中和しない塩基性下で反応を行なう方法が好ましい例として挙げられる。

【0021】加水分解・縮合反応の順序は特に限定されず、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するケイ素含有重合体の場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランと $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシランを両者混合して、加水分解・縮合反応を行なってもよく、また $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシラン単独で、ある程度加水分解・縮合反応を行なった後、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシランを加えてさらに加水分

解・縮合反応を行ってもよく、その逆に $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基 A を有するアルコキシラン単独で、ある程度加水分解・縮合反応を行った後、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基 A を有さないアルコキシランを加えて加水分解・縮合反応を行ってもよい。もちろん $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基 A を有するアルコキシランやクロロシランの一種または二種以上の混合物を加水分解・縮合反応してもよい。また $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基 A を有さないケイ素含有重合体を得る場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基 A を有さないアルコキシランやクロロシランの一種または二種以上の混合物を加水分解・縮合反応を行えばよい。

【0022】上記加水分解・縮合反応で生成したケイ素含有重合体を得るために、反応溶媒、水、触媒を除去すればよく、例えば、ブタノール等の溶媒を加えて溶媒抽出後、抽出溶媒を窒素気流下で減圧留去すればよい。また、加水分解・縮合反応後の溶媒、そのままであるいは脱触媒処理を行ってから、加水分解性エスチルによる処理さらに硬化性組成物を得るための処理を行ってもよい。

【0023】本発明で用いられるケイ素含有重合体の分子量は、ポリスチレン換算で、重量平均分子量が 500 から 100 万であり、好ましくは 1000 から 10 万である。500 より小さいと望ましい物性が得られず、10 万より大きいと、ナノメートルレベル、分子レベルでの複合化ができず、生成物が不均一になったり不透明になったり、充分な物性が得られない。

【0024】本発明で用いられるケイ素含有重合体中の反応基 A の数は、得られるケイ素含有重合体の分子量に もより、特に限定されるものではないが、ケイ素含有重合体 1 分子当たり 1 個以上、最高ケイ素原子 1 個当たり 1 個必要である。これより少ないと反応性官能基 B を有する線状化合物との化学結合が行わらず、これより多いとケイ素含有重合体中の反応基により、いかゆる無機性(無機的)物性が少なくなる。

【0025】本発明の必須構成成分の反応基 A を有するケイ素含有重合体は、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基(シラノール基)を有しないものであるが、特に加水分解性エスチル化合物で処理することで、シラノール基を封止でき、保存安定性を著しく改善することができる。加水分解性エスチル化合物としては、オルト塩酸エスチル、オルト酢酸エスチル、テトラアルコキシメタン、炭酸エスチル等を用いることができ、とりわけオルト塩酸トリアルキルエスチル、テトラアルコキシメタン等が好ましい。また加水分解・縮合反応の触媒、温度、反応時間、仕込み量等反応条件を調節することで、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基を有しないケイ素含有重合体を得ることも可能である。

【0026】加水分解性エスチルでの処理方法は、構成成分であるケイ素含有重合体に、またはケイ素含有重合体と溶媒を混合させた状態で、またはケイ素含有重合体

と反応性官能基 B を有する線状化合物と混合させた状態で、またはケイ素含有重合体と反応性官能基 B を有する線状化合物と硬化触媒を混合させた状態で、過剰量の加水分解性エスチルを加えればよく、その時攪拌、加热をすることが好ましい。処理後、窒素気流下、加热減圧して、未反応の加水分解性エスチルを除去すればよい。この処理によって、シラノール基がなくなり、保存安定性がなくなる。もちろんケイ素含有重合体中の反応基の量は、処理することによって影響を受けないようにすることが重要である。

【0027】本発明で用いられる反応基 B を有する線状化合物は制限はないが、ケイ素含有重合体の反応基 A と反応する官能基を有する必要があり、反応基を分子中に 1 ケ以上有する低分子化合物、高分子化合物が利用できる。また高分子化合物に適宜、反応基を化学結合させててもよい。反応基 B の例をあげると、 $\text{H}-\text{Si}-\text{基}$ 、 $\text{HO}-\text{Si}-\text{基}$ 、 $\text{R}^1\text{O}-\text{Si}-\text{基}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{基}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{R}^2-\text{基}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-\text{C}(\text{O})-\text{R}^2-\text{基}$ 、水酸基、エポキシ基、脂肪式エポキシ基等が挙げられる。[式中、 R^1 は炭素数 1~5 のアルキル基、 R^2 は炭素数 1~9 のアルキレン基(フェニル基を含む)、 R^3 は水素またはメチル基である]。高分子化合物としては、ジメチルポリシリカサン、ジフェニルポリシリカサン、ジメチルシリコサン、ジフェニルシリコサンポリマー、ポリイミド樹脂、ポリエチレンジコールやポリプロピレンジコールなどのポリアルキレンジコール、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエスチル、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、などがその例として挙げられる。

【0028】本発明で用いられる硬化触媒は、反応基の種類や硬化方法により限定されない。例えば、 $\text{Si}-\text{OR}$ 緩合反応用触媒としては、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ、ビス(ネオデカヒドロエチ二ナーブチルテキシクロロスズ、ジ- n -ブチルジアセトキシスズ、ジ- n -ブチルジラウリル酸スズ、ジオクチルジラウリル酸スズなどが挙げられる。また、例えば $\text{Si}-\text{OH}$ 付加反応用触媒としては、白金-カルボニルビニルメチル錯体、白金-ジビニルテトラメチルジロキサン錯体、白金-シクロロビニルメチルシリコキサン錯体、白金-オクタカルアルデヒド錯体などが挙げられる。これら硬化触媒は 2 種以上を併用することもできる。

【0029】本発明の硬化性組成物を得るために、ケイ素含有重合体と、必要に応じて反応基 B を有する線状化合物ねじりびきまたは硬化触媒を混合し、用いた硬化触媒等により加热等の処理を行う。混合の方法には特に制限はないが、例えばケイ素含有重合体と反応基 B を有する線状化合物を、使用直前に混合する方法、あらかじめ混合しておき硬化反応を行いたい時に硬化触媒等を用いて加热等の処理により硬化させる方法、あらかじめ全部混合しておき硬化反応を行いたいときに加热等により硬化さ

せる方法などが挙げられる。

【0030】本発明のケイ素含有重合体は、保存中の変性や分子量増加がなく、保存安定性に優れている。特に加水分解性エステル化合物で処理したケイ素含有重合体の保存安定性は特に優れている。

【0031】本発明の硬化性組成物の配合比は、得ようとする硬化物の物性に応じて適宜調整すればよいが、ケイ素含有重合体と反応性基Bを有する線状化合物の両方の特性を併せ持った優れた複合材料とするためには、重量比で、ケイ素含有重合体：線状化合物=100:0～1:99が好ましい。

【0032】本発明の硬化性組成物は、硬化させることにより、無機性素材であるケイ素含有重合体と有機性素材である線状化合物が、共有結合で結合することにより、ナメトールオーダー更には分子レベルで混じした化学結合型複合材料となる。得られた硬化物は、有機性素材と無機性素材の両方の性質を併せ持つ、特に耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性に優れている。さらに本発明の化学結合型硬化性組成物は、均一で透明なため紫外線等光の透過性がよく、光硬化も可能である。更にまた、耐候性、硬度、耐汚染性、難燃性、耐湿性、ガスパリヤ性、可撓性、伸びや強度、電気絶縁性、低誘電率性等の力学特性、光学特性、電気特性等に優れた複合材料を得ることができる。

【0033】また、本発明の硬化性成分には、前記必須成分の他に、任意成分として、本発明の目的とする性能を損なわない範囲で、その他の公知の添加剤、充填剤、各種樹脂等も配合することができる。反応基を有するケイ素含有重合体に、各種の有機官能基を結合させ機能付与することができる。また、本発明の硬化性組成物またはその硬化物をマトリックスとし、他の有用な化合物を分散させた高機能複合材料を作成することができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。尚、実施例中の「部」や「%」は重量によるものである。

合成例1：ケイ素含有重合体A

メチルトリエトキシラン72部を溶媒として1-ブタノール72部を混合し、70°Cまで加温後、0.12%リン酸水溶液22部を滴下した。滴下後、80°Cにて1時間反応した。次いで水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、80°Cにて1時間反応した。得られた反応液のうち16.5部に1-ブタノール6.6部を加えた。これにイオン交換水800部を加えて3回水洗を行った後、窒素気流下、40°C、1330Pa(10mmHg)にて溶媒を留去し、ケイ素含有重合体Aを得た。得られたケイ素含有重合体A40部に、オルトギ酸トリエチル200部を加え、130°Cで1時間処理後、窒素気流下、70～90°C、1330Pa(10mmH

g)にて、未反応オルトギ酸トリエチル等の揮発性成分を留去し、ケイ素含有重合体Aを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量3700であり、DMSO-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。ケイ素重合体Aは40°C保存30日後の重量平均分子量は3700であり、変化がなかった。

【0035】合成例2：ケイ素含有重合体Bの合成
メチルトリエトキシラン(10部)、フェニルトリメトキシラン(11部)、および0.032%リン酸水溶液(9.7部)を混合し、10°Cにて3時間反応した。更に、エタノール(24部)を加え、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、30°Cにて15分間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(130部)を加え、130°Cにて1時間攪拌した。その後、吸着剤(協和化学工業製キヨワード600S、以下同様)を(0.5部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を沪過して除去後、150°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Bを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は3300であった。アセトン-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0036】合成例3：ケイ素含有重合体Cの合成
メチルトリエトキシラン(32部)と0.032%リン酸水溶液(18部)を混合し、10°Cにて30分間反応後、ビニルトリメトキシラン(3部)を加えてから10°Cにて30分間反応した。更に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応を中和後、30°Cにて15分間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(24部)を加え、130°Cにて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.2部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を沪過して除去後、80°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Cを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は8400であった。DMSO-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0037】合成例4：ケイ素含有重合体Dの合成
フェニルトリメトキシラン(40部)、メチルトリエトキシラン(29部)、および0.032%リン酸水溶液(35部)を混合し、10°Cにて90分間反応後、ビニルトリメトキシラン(5.9部)を加えてから10°Cにて30分間反応した。更に、エタノール(58部)を加え攪拌後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、10°Cにて60分間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(490部)を加え、130°Cにて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.4部)を加え、100°Cにて1時間処理してから吸着剤を沪過して除去後、80°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Dを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は4200であった。アセトン-d⁶およびCDCl₃を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0038】合成例5：ケイ素含有重合体Eの合成

メチルトリエトキシラン(16部)と0.032%リン酸水溶液(8.8部)を混合し、10°Cにて1時間反応後、トリエトキシラン(1.6部)を加えてから10°Cにて2時間反応した。更に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、60°Cにて15分間反応した。次いで、オルトキ酸トリエチル(12.3部)を加え、130°Cにて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.1部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を汎過して除去後、150°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Eを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は3300であった。DMSO-d₆を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0039】合成例6：ケイ素含有重合体Fの合成
メチルトリエトキシラン(7.1部)とフェニルトリメトキシラン(4部)、および0.032%リン酸水溶液(8.8部)を混合し、10°Cにて1時間反応後、トリエトキシラン(1.6部)を加えてから10°Cにて2時間反応した。更に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、30°Cにて1時間反応した。次いで、オルトキ酸トリエチル(12.3部)を加え、130°Cにて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.1部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を汎過して除去後、150°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Fを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は4900であった。アセトナー-d₆を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0040】合成例7：ケイ素含有重合体Gの合成
アミノプロピルトリエトキシラン(2部)と水(0.5部)、およびエタノール(7.9部)を混合し、78°Cにて1時間反応後、メチルトリエトキシラン(16部)を加えてから78°Cで4時間反応した。次いで、メチルイソブチルケトン(13.5部)を加えて蒸留する。反応液の温度が100°Cに達してから更に2時間攪拌後、減圧して溶媒を留去した。次いで、クロロホルム(150部)、ビリジン(9.5部)を加え、トリメチルクロロシラン(4.5部)を滴下して、50°Cにて1時間反応した。溶媒を減圧留去後、トルエン(43部)を加え、析出した固体分を汎過し、吸着剤(0.1部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を汎過して除去後、150°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Gを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は3700であった。

【0041】合成例8：ケイ素含有重合体Hの合成
メチルトリエトキシラン(27部)、フェニルトリメトキシラン(10部)、および0.032%リン酸水溶液(18部)を混合し、10°Cにて2時間反応後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和後、40°Cにて40分間反応した。次いで、クロロホルム(100部)を加え、芒硝にて脱水後、ビリジン(24部)を加え、ジメチルビニルクロロシラン(24部)を滴下し1時間反応した。40°Cにて溶媒を減圧留去後、トルエン(100ml)を加え析出した固体分を汎過後、

揮発成分を50°Cにて減圧留去し、ケイ素重合体Hを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は92000であった。アセトナー-d₆およびCDCl₃を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0042】合成例9：ケイ素含有重合体Iの合成
ジメチルビニルクロロシラン(24部)の代わりにジメチルクロロシラン(19部)、最後の減圧留去の温度が100°Cである以外は合成例9と同様に処理して、ケイ素重合体Iを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は79000であった。アセトナー-d₆を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0043】実施例1

ケイ素含有重合体A(7部)、シラノール末端ジフェニルシロキサンジメチルシロキサンコポリマー(3部)、および硬化触媒としてジブチルジアセトキシズ(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、“室温→(10°C/分)→150°C×10分→(10°C/分)→200°C×10分→(10°C/分)→250°C×4時間”にて硬化し、透明なフィルムを得た。フィルムは渦り等なく均一で透明性に優れていた。

【0044】実施例2

ケイ素含有重合体B(7部)、シラノール末端ジフェニルシロキサンジメチルシロキサンコポリマー(3部)、および硬化触媒としてジブチルジアセトキシズ(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、“室温→(10°C/分)→150°C×10分→(10°C/分)→200°C×10分→(10°C/分)→250°C×4時間”にて硬化し、透明なフィルムを得た。フィルムは渦り等なく均一で透明性に優れていた。

【0045】実施例3

ケイ素含有重合体C(5部)、H末端ポリジメチルシロキサン(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150°Cにて2時間加熱し、透明なフィルムを得た。フィルムは渦り等なく均一で透明性に優れていた。

【0046】実施例4

ケイ素含有重合体C(5部)、ケイ素含有重合体E(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150°Cにて2時間加熱し、透明なフィルムを得た。フィルムは渦り等なく均一で透明性に優れていた。

【0047】実施例5

ケイ素含有重合体D(5部)、ケイ素含有重合体F(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150°Cにて2時間加熱

し、青色透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0048】実施例6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂アデカレジンE-P-4100〔旭電化工業(株)製、エポキシ当量190〕に、ケイ素含有重合体Gを、活性水素当量がエポキシ当量の95%になるように添加し、冷却しながら混合した。約1分間攪拌を行い、ガラス板上に塗り付け、その上にアルミニウム箔をはりつけて60°Cで1時間、その後120°Cで4時間、硬化処理を行った。硬化物は、均一であり、さらに耐熱性良好であった。

【0049】実施例7

ケイ素含有重合体II(5部)、ケイ素含有重合体I(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150°Cにて2時間加熱し、透明なフィルムを得た。得られたフィルムは可視性がやや不足していたが、濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、安定性、透明性、硬化性能に優れ、更にその硬化物が、耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた硬化性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 末吉 孝
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(72)発明者 笠井 隆史
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CC032 CC182 CD202 CF282
CH052 CK022 CL002 CM042
CP041 CP051 CP052 CP061
CP062 CP091 CP141 CP142
CP152 EZ006 EZ026 EZ036
EZ046 EZ056 FD156